

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-029986

(43)Date of publication of application : 02.02.1996

(51)Int.Cl.

G03F 7/075  
 G23C 14/12  
 G23F 4/00  
 G03F 7/037  
 G03F 7/038  
 G03F 7/36  
 H01L 21/027  
 H01L 21/3065

(21)Application number : 06-161373

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 13.07.1994

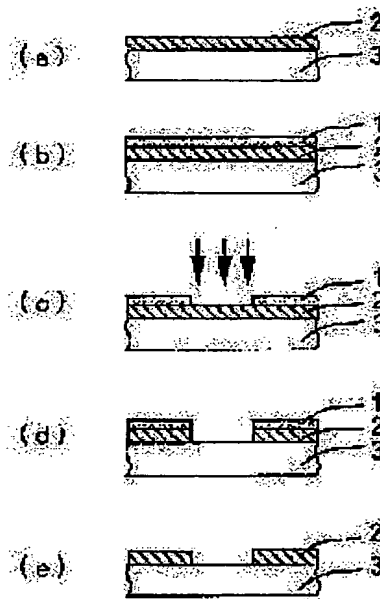
(72)Inventor : HIRAIWA TOMOKO  
 TAKEMOTO KAZUNARI  
 AMATATSU ATSUSHI  
 SAITO HARUNOBU

## (54) PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a thin film pattern at a high accuracy by dry etching using the resist, which has high performance.

CONSTITUTION: Sensitive polyimide or sensitive polyamide acid is formed into the film by the vapor phase polymerization, and this vapor phase polymerization film 1 is used as the resist so as to form the accurate pattern of the thin film 2 to be processed, which is provided under the resist. Consequently, since the film is synthesized by the vapor polymerization, generation of damage of the photosensitive group during the forming of film is eliminated so as to show the stabilized photosensitivity. Since this resist has high etching resistance, pattern can be directly formed on an organic film or a carbon film provided under the resist. Accuracy and productivity of the thin film pattern processing can be improved.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

PL-9177

5/13

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-29986

(43) 公開日 平成8年(1996)2月2日

|                            |      |           |     |        |
|----------------------------|------|-----------|-----|--------|
| (51) Int. Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号    | F I | 技術表示箇所 |
| G03F 7/075                 | 511  |           |     |        |
| C23C 14/12                 |      | 8939-4K   |     |        |
| C23F 4/00                  |      | A 9352-4K |     |        |

H01L 21/30 502 R  
21/302 H

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全12頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-161373

(22) 出願日 平成6年(1994)7月13日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 平岩 知子

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

(72) 発明者 竹元 一成

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

(72) 発明者 天辰 篤志

神奈川県小田原市国府津2880番地 株式会社日立製作所ストレージシステム事業部内

(74) 代理人 弁理士 秋本 正実

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターン形成方法

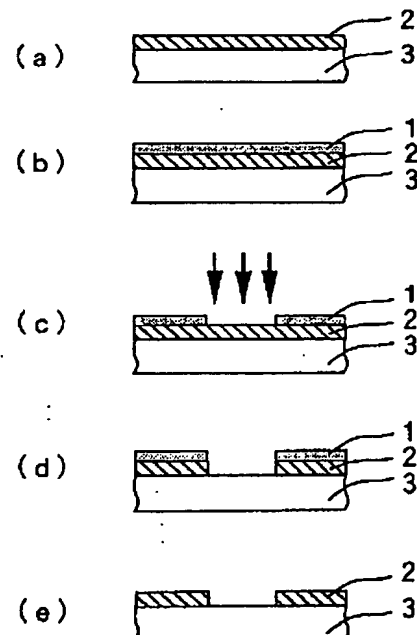
(57) 【要約】

【目的】 高性能のレジストを用いて、ドライエッチングで高精度に薄膜パターンを形成する。

【構成】 感光性のポリイミドあるいはポリアミド酸を気相重合により成膜し、この気相重合膜1をレジストとして、下層の被加工薄膜2の高精度パターン化を可能とした。

【効果】 蒸着重合により合成するので、成膜中に感光基を損なうことがなく、安定した感光性を示す。また、このレジストはエッチング耐性が高いため、下層の有機膜あるいは炭素膜を直接パターン化できる。薄膜パターン加工の精度および生産性を向上する効果がある。

図 1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 レジストを気相重合法によって形成し、ドライエッチングによってレジストのない部分の被加工材料を除去してパターンを形成する方法において、前記レジストがジアミンと酸二無水物から蒸着重合により形成されるポリイミドあるいはポリアミド酸であり、前記ジアミンと酸二無水物のうち少なくとも一方がケイ素を含有する化合物であることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項2】 レジストを気相重合法によって形成し、ドライエッチングによってレジストのない部分の被加工材料を除去してパターンを形成する方法において、前記レジストがケイ素を含有するジアミンとケイ素を含有する酸二無水物を蒸着重合させたポリイミドあるいはポリアミド酸であることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項3】 請求項1または2において、前記ポリイミドあるいはポリアミド酸が、繰り返し単位の主鎖にケイ素-ケイ素結合を少なくとも一つ以上含有することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかにおいて、前記ポリイミドあるいはポリアミド酸のケイ素含有量が8wt. %以上であることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項5】 請求項1～3のいずれかにおいて、前記ポリイミドあるいはポリアミド酸のケイ素含有量が8wt. %以上であることにより、酸素プラズマを用いて下層の有機膜または炭素膜をパターン化するためのレジストとなることを特徴とするパターン形成方法。

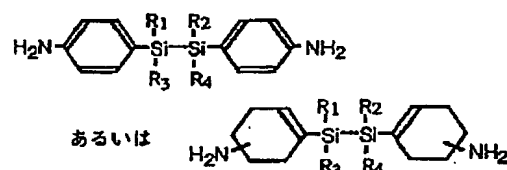
【請求項6】 請求項1～3のいずれかにおいて、前記ポリイミドあるいはポリアミド酸のケイ素含有量が15wt. %以上であることにより、高エッチング耐性を示すことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項7】 請求項1～3のいずれかにおいて、前記ポリイミドあるいはポリアミド酸のケイ素含有量が15wt. %以上であることにより、酸素プラズマを用いて下層の被加工材料をパターン化する際に高エッチング耐性のあるレジストとなることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかにおいて、ジアミンが下記化学構造式で表わされる構造を持ち、官能基-R<sub>1</sub>がメチル基あるいはエチル基あるいはフェニル基あるいは水素基のうちいずれかであり、官能基-R<sub>2</sub>がメチル基あるいはエチル基あるいはフェニル基あるいは水素基のうちいずれかであり、官能基-R<sub>3</sub>がメチル基あるいはエチル基あるいはフェニル基あるいは水素基のうちいずれかであり、官能基-R<sub>4</sub>がメチル基あるいはエチル基あるいはフェニル基あるいは水素基のうちいずれかであることを特徴とするパターン形成方法。

## 【化1】

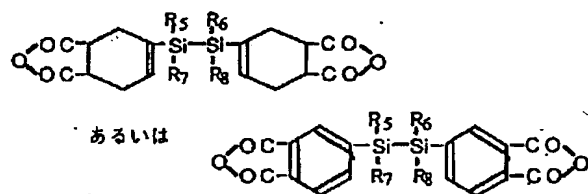
## 【化1】



【請求項9】 請求項1～7のいずれかにおいて、酸二無水物が下記化学構造式で表わされる構造を持ち、官能基-R<sub>5</sub>がメチル基あるいはエチル基あるいはフェニル基あるいは水素基のうちいずれかであり、官能基-R<sub>6</sub>がメチル基あるいはエチル基あるいはフェニル基あるいは水素基のうちいずれかであり、官能基-R<sub>7</sub>がメチル基あるいはエチル基あるいはフェニル基あるいは水素基のうちいずれかであり、官能基-R<sub>8</sub>がメチル基あるいはエチル基あるいはフェニル基あるいは水素基のうちいずれかであることを特徴とするパターン形成方法。

## 【化2】

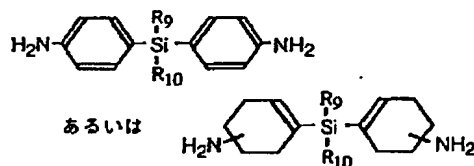
## 【化2】



【請求項10】 請求項1～3のいずれかにおいて、ジアミンが下記化学構造式で表わされる構造を持ち、官能基-R<sub>9</sub>がメチル基あるいはエチル基あるいはフェニル基あるいは水素基のうちいずれかであり、官能基-R<sub>10</sub>がメチル基あるいはエチル基あるいはフェニル基あるいは水素基のうちいずれかであることを特徴とするパターン形成方法。

## 【化3】

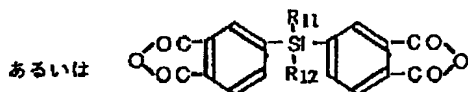
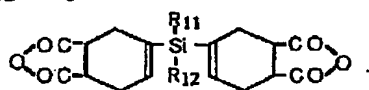
## 【化3】



【請求項11】 請求項1～3のいずれかにおいて、酸二無水物が下記化学構造式で表わされる構造を持ち、官能基-R<sub>11</sub>がメチル基あるいはエチル基あるいはフェニル基あるいは水素基のうちいずれかであり、官能基-R<sub>12</sub>がメチル基あるいはエチル基あるいはフェニル基あるいは水素基のうちいずれかであることを特徴とするパターン形成方法。

## 【化4】

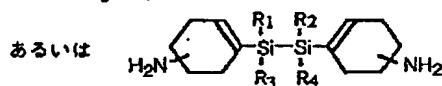
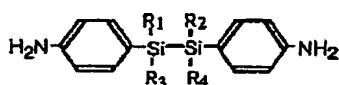
## 【化 4】



【請求項12】 請求項1～7のいずれかにおいて、ジ  
アミンが下記化学構造式で表わされる構造を持ち、官能  
基-R<sub>1</sub>がメチル基あるいはエチル基あるいはフェニル  
基あるいは水素基あるいはケイ素を含有する基のうちい  
ずれかであり、官能基-R<sub>2</sub>がメチル基あるいはエチル  
基あるいはフェニル基あるいは水素基あるいはケイ素を  
含有する基のうちいずれかであり、官能基-R<sub>3</sub>がメチ  
ル基あるいはエチル基あるいはフェニル基あるいは水素  
基あるいはケイ素を含有する基のうちいずれかであり、  
官能基-R<sub>4</sub>がメチル基あるいはエチル基あるいはフェ  
ニル基あるいは水素基あるいはケイ素を含有する基のう  
ちいずれかであることを特徴とするパターン形成方法。

## 【化 5】

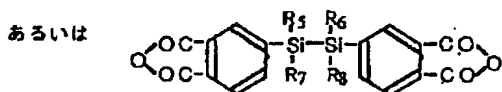
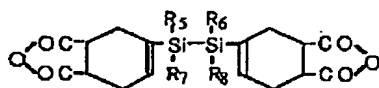
## 【化 5】



【請求項13】 請求項1～7のいずれかにおいて、酸  
二無水物が下記化学構造式で表わされる構造を持ち、官  
能基-R<sub>5</sub>がメチル基あるいはエチル基あるいはフェニ  
ル基あるいは水素基あるいはケイ素を含有する基のうち  
いずれかであり、官能基-R<sub>6</sub>がメチル基あるいはエチ  
ル基あるいはフェニル基あるいは水素基あるいはケイ素  
を含有する基のうちいずれかであり、官能基-R<sub>7</sub>がメ  
チル基あるいはエチル基あるいはフェニル基あるいは水  
素基あるいはケイ素を含有する基のうちいずれかであ  
り、官能基-R<sub>8</sub>がメチル基あるいはエチル基あるいは  
フェニル基あるいは水素基あるいはケイ素を含有する基  
のうちいずれかであることを特徴とするパターン形成方  
法。

## 【化 6】

## 【化 6】

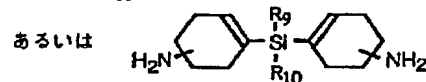
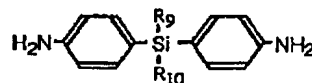


【請求項14】 請求項1～7のいずれかにおいて、ジ  
アミンが下記化学構造式で表わされる構造を持ち、官能  
基-R<sub>1</sub>がメチル基あるいはエチル基あるいはフェニル

基あるいは水素基あるいはケイ素を含有する基のうちい  
ずれかであり、官能基-R<sub>1</sub>がメチル基あるいはエチル  
基あるいはフェニル基あるいは水素基あるいはケイ素を  
含有する基のうちいずれかであることを特徴とするパタ  
ーン形成方法。

## 【化 7】

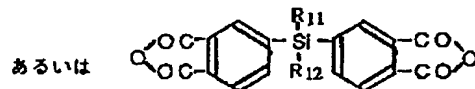
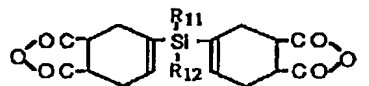
## 【化 7】



【請求項15】 請求項1～7のいずれかにおいて、酸  
二無水物が下記化学構造式で表わされる構造を持ち、官  
能基-R<sub>1</sub>がメチル基あるいはエチル基あるいはフェニ  
ル基あるいは水素基あるいはケイ素を含有する基のうち  
いずれかであり、官能基-R<sub>2</sub>がメチル基あるいはエチ  
ル基あるいはフェニル基あるいは水素基あるいはケイ素  
を含有する基のうちいずれかであることを特徴とするパ  
ターン形成方法。

## 【化 8】

## 【化 8】



【請求項16】 請求項1～15のいずれかにおいて、  
ケイ素をゲルマニウムに置き換えた化合物であることを  
特徴とするパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はリソグラフィ技術におけ  
る微細加工法に係り、特に、気相重合レジストを用いて  
基板上の薄膜をドライエッチング法によって高精度のパ  
ターンを形成する方法、および、この方法を用いて形成  
した薄膜素子の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 レジストパターンを気相重合法によって  
被加工膜上に形成し、ドライエッチングによってレジス  
トのない部分の被加工膜を除去してパターンを形成する  
方法は、加工精度向上および生産性向上を期待できる技  
術であり、様々な検討が試みられている。

【0003】 特開昭63-297435号公報におい  
て、炭素膜とプラズマ重合によって形成したレジスト薄  
膜の二層膜によるパターン形成方法が提案されている。  
この技術は、炭素膜とレジスト膜が高段差にならって均  
一な膜厚に形成されることと、感光してパターンを与え  
る層と物理的スパッタに耐えるマスク層とを別の材料で

構成するため、膜厚を薄くできることの二点から、高精度パターン形成には優れた方法であった。

【0004】しかし、プラズマ重合は、感光基をもつモノマに高周波等を用いてプラズマ状態にして成膜するため、プラズマの高エネルギーで感光基も一部分解することが避けられない。したがって、生成したレジストは感度が低いという問題点があった。

【0005】この問題を回避する手法として、特開平5-013323号公報において、蒸着法が提案されている。蒸着法を用いれば、成膜時に膜中の感光基を損なうことなく保存して、高段差を有する基板上に気相でレジストを形成できるというもので、感光性の蒸着膜とケイ素膜と炭素膜の三層膜によるパターン形成方法である。この技術は、炭素膜とケイ素膜とレジスト膜が段差にならって均一な膜厚に形成されることと、蒸着により形成された有機薄膜であるレジスト膜が安定した感光性を示すことから、高精度パターン形成には優れた方法であった。ただし、この蒸着膜はプラズマ耐性が低いため、下層にケイ素膜が必要であった。すなわち、三層膜となるため、前記プラズマ重合によりレジストを形成する二層膜の場合と比較して、工程数が増えることから、生産プロセス上不利であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、感度が良く、さらにプラズマ耐性の高い気相重合レジストを用いた高精度パターン形成方法を提供することにある。

【0007】本発明の他の目的は、前記高精度パターンの形成方法を用いて、より簡略化した生産プロセスによって薄膜を高精度にパターン化する、生産性の高い薄膜素子の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的は、被加工膜上に気相重合法によってレジストパターンを形成し、ドライエッチング方法によってレジストのない部分の被加工膜を除去してパターンを形成する方法において、前記レジストがケイ素を含有するジアミンと酸二無水物から蒸着重合によって形成されるポリイミドあるいはポリアミド酸とすることによって達成される。また、反応性プラズマにより除去可能な下層の上に感光性を持つ上層を形成して成る二層構造の積層膜で被加工材料をパターン化する方法において、前記上層をケイ素を含有するジアミンと酸二無水物から蒸着重合によって形成されるポリイミドあるいはポリアミド酸とすることで達成される。特に、前記反応性プラズマのガスは、酸素であることが望ましい。

【0009】また、上記目的は、前記ポリイミドあるいはポリアミド酸が主鎖にケイ素-ケイ素結合を含有することによって達成される。このケイ素含有率を重量比率で8wt. %以上とすることが望ましい。さらに、ケイ素の重量比率を15wt. %以上とすることがさらに精

度および生産性の向上を実現するために望ましい。

【0010】また上記目的は、前記パターン形成方法を用いて、被加工膜を高精度にパターン化した薄膜素子を製造することによって達成される。

【0011】

【作用】本発明に用いるレジストは、感光性を有するポリイミドあるいはポリアミド酸を気相重合により成膜するものである。通常は、原料モノマであるジアミンと酸二無水物を溶液中で混合させ、液相反応によってポリアミド酸を合成する。このポリアミド酸に熱処理等を加えると化学反応が進行し、ポリイミドとなる。本発明では、両モノマを真空槽内で気化させ、気相反応させてポリアミド酸膜として基板上に析出させる。加熱処理あるいは適当な気体に接触させる処理等により化学変化させてポリイミド膜としてもよい。ここで用いる原料モノマであるジアミンと酸二無水物は、少なくともそのいずれかが感光性を示す構造を持つ。ここで感光性とは、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等に感応する性質を指す。この性質を利用して露光によりレジストパターン形成を行う。ケイ素含有レジストの露光には、主に紫外線、さらに望ましくは遠紫外線が用いられる。このとき用いる原料モノマは、芳香族でもよいが、感度を高くするためには芳香環を含まない構造であることがより望ましい。

【0012】蒸着重合法は、減圧下で原料モノマーを加熱蒸発させ重合膜として基板上に析出させる方法であり、比較的低温で気化と重合を行うことができるため、原料モノマー中の感光基を保持して重合膜を得られる。したがって、蒸着重合によって形成したレジスト膜は高い感光性を期待できる。

【0013】また、感光性の蒸着重合膜の下の中間層に反応性プラズマでエッチングされ易く、かつ、物理スパッタされ難い薄膜を形成した構成をもつ場合、上層の感光層に焼き付けられたパターンを中間層に転写し、さらに下層の難加工性の材料から成る被加工薄膜を高精度で加工することができる。ここで、物理スパッタとはイオンミリングや反応性イオンミリングや反応性イオンエッチング等を指す。例えば反応性プラズマとして酸素プラズマを用いる場合、中間層の膜として有機膜を用いることもできる。また、中間層に炭素膜を用いたときには物理スパッタによるエッチングで下層の被加工膜をパターン化する際にさらに好適な場合が多い。

【0014】前記レジストが、ケイ素を含有するジアミンと酸二無水物から蒸着重合によって形成されるポリイミドあるいはポリアミド酸であり、ケイ素含有率が8wt. %以上であるとき、このレジスト膜は酸素プラズマに対して十分な耐性を持ち、酸素の反応性イオンエッチングによって高精度で有機膜あるいは炭素膜にレジストパターンを転写できる。図4に、本レジストのケイ素含有率とエッチング耐性との相関を示す。酸素の反応性エッチングの際のエッチングレートと比較したものであ

る。ケイ素含有率が高い程、酸素プラズマによる本レジストのエッチングレートは小さくなり、耐性が高くなる。同レジストのケイ素含有率が15wt. %以上であるとき、特に高いプラズマ耐性を持ち、有機膜あるいは炭素膜にレジストパターンをさらに高精度に転写できる。

【0015】また、気相で成膜するレジストであることから、高段差のある部分にも均一な厚さで薄膜を形成できる。すなわち、凹凸のある基板面内でその凹凸にならったレジスト薄膜形成が可能であるので、露光時の焦点深度を調整することにより、段差の高部、底部、あるいは斜面部の所望の場所において高精度パターン形成が可能である。よって、薄膜磁気ヘッドおよび半導体素子等の製造において生産性に優れた高精度加工を実現できる。

【0016】

【実施例】以下、本発明の実施例を図1、図2を用いて説明する。まず、図1において蒸着重合膜のみを用いるパターン形式方法を示す。

【0017】(a)工程：基板3上に被加工薄膜2を形成する。

【0018】(b)工程：蒸着重合膜1をその上に形成する。本発明に用いる蒸着重合膜は、ケイ素を含有するジアミンと酸二無水物から形成されるポリイミドあるいはポリアミド酸である。蒸着重合は、通常、真空層内で等モル量の両モノマーを別々の容器に設置し、加熱して蒸発させる。このとき、両モノマーの蒸発速度が等しくなるように温度制御する。このようにして、基板上に得られた薄膜はポリアミド酸である。ポリアミド酸のままレジストとして用いても良いが、これを加熱処理等によりポリイミドに化学変化させてレジストとすることもできる。また、本発明に用いる蒸着重合膜1は紫外線、遠紫外線、電子線、X線などを照射すると化学反応を起し、特定の溶剤あるいはガスに対する反応性あるいは蒸気圧の変化が生じ、これを利用してパターンの形成が可能な性質をもつ薄膜である。

【0019】(c)工程：蒸着重合膜1に所望のパターンを焼き付け(露光)、現像してレジストパターンを作成する。露光は通常遠紫外線を用い、蒸着重合膜1の形成条件によって露光エネルギーの適正値を選ぶ。通常、最大、数百 $\text{mJ}/\text{cm}^2$  (254nm)である。現像には一般に溶液を用いる。現像液として、ポリアミド酸の良溶媒であるジメチルホルミアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等を単独で用いるか、酸、アルカリ水溶液を用いるか、ポリアミド酸の貧溶媒である水、メタノール、エタノール等との混合溶媒を用いる。あるいは、高真空下または特定のガス中でドライ現像を行っても良い。さらに望ましくは、レーザーアブレーションにより露光と同時に現像を行う。

【0020】(d)工程：ドライエッチングを行ってレ

ジストパターンを被加工薄膜2に転写する。

【0021】(e)工程：蒸着重合膜1のパターンを除去して、基板3上に被加工膜のパターンを得る。

【0022】次に、図2は、二層構造膜を用いたパターン形成方法を示す。本発明のさらに好ましい形態である。

【0023】(f)工程：基板3上に被加工膜2を形成する。

【0024】(g)工程：被加工薄膜2上に酸素プラズマによってエッチングされ易く、かつ、物理スパッタされ難い材料、例えば、炭素膜4を形成する工程を示す。炭素膜は、気相成膜によって形成される。その成膜法としては、炭化水素を含むガスをプラズマ中で分解し、炭素膜を堆積させるプラズマCVD法、カーボンターゲットとしてプラズマのイオンで炭素膜をたたき出し、相対する基板上に堆積させるスパッタ法、炭化水素ガスをイオン化し、加速して基板と衝突させ、炭素膜を堆積させるイオンビームデポジション法、グラファイトの蒸着法等がある。

【0025】(h)工程：蒸着重合膜1を形成する。本発明に用いる蒸着重合膜は、ケイ素を含有するジアミンと酸二無水物から形成されるポリイミドあるいはポリアミド酸である。蒸着重合は、通常、真空層内で等モル量の両モノマーを別々の容器に設置し、加熱して蒸発させる。このとき、両モノマーの蒸発速度が等しくなるように温度制御する。このようにして、基板上に得られた薄膜はポリアミド酸である。ポリアミド酸のままレジストとして用いても良いが、これを加熱処理等によりポリイミドに化学変化させてレジストとすることもできる。

【0026】(i)工程：露光、現像によって蒸着重合膜1に所望のパターンを形成する。露光は通常遠紫外線を用い、蒸着重合膜1の形成条件によって露光エネルギーの適正値を選ぶ。通常、最大、数百 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ である。現像はポリアミド酸の良溶媒であるジメチルホルミアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等を単独で用いるか、酸、アルカリ水溶液を用いるか、ポリアミド酸の貧溶媒である水、メタノール、エタノール等との混合溶媒を用いる。あるいは、高真空下または特定のガス中でドライ現像を行っても良い。さらに望ましくは、レーザーアブレーションにより露光と同時に現像を行う。

【0027】(j)工程：蒸着重合膜1に形成されたパターンをマスクにして下層の炭素膜4をエッチングする。このときのエッチングは酸素プラズマによるドライエッチングであるリアティブイオンエッチング(RIE)が好ましい。レジストパターンを精度良く下層材料に転写することができる。

【0028】(k)工程：炭素膜4に形成されたパターンをマスクにして、被加工薄膜2をパターン化する。このパターン化には、イオンミリング等のドライエッチン

グが用いられる。このとき、エッチングマスクとなるのは主として炭素膜4である。

【0029】(1)工程：(k)工程で通常、蒸着重合膜1は炭素膜4の一部上層とともにエッチングされて除去されるが、残存する場合は、ドライエッチング等により除去できる。

【0030】(m)工程：残存する炭素膜はそのまま残して次の工程に移ることもできるし、酸素プラズマによりエッチングして除去することもできる。

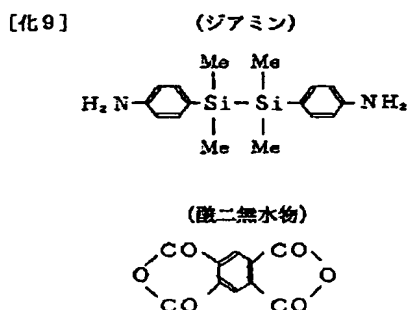
【0031】次に具体的な実施例を挙げて詳述する。

【0032】〈実施例1〉図1を用いて具体的実施例1を説明する。

【0033】まず、(a)工程において、直径3インチのシリコンウェハ基板3上に被加工膜である有機膜2を、3.5 $\mu$ mの厚さに形成した。次いで(b)工程において、この基板上に蒸着重合膜1を以下の手順で形成した。原料モノマであるジアミンと酸二無水物として、それぞれ下記の構造よりなるビス(4-アミノフェニル)テトラメチルジシランとピロメリット酸二無水物を当量比1:1に真空装置内に設置し、

【0034】

【化9】



【0035】 $1 \times 10^{-4}$  Pa以上の真空度に排気後、ビス(4-アミノフェニル)テトラメチルジシランを90 $^{\circ}$ Cに、ピロメリット酸二無水物を240 $^{\circ}$ Cに加熱して、100分間蒸発させ、40 $^{\circ}$ Cに加熱した基板上に堆積させた。この堆積物を250 $^{\circ}$ Cに加熱処理して1.57 $\mu$ mの厚さのポリイミド膜を得、蒸着重合膜1とした。このときのケイ素含有量は、13wt.%となる。(c)工程において、この蒸着重合膜1に、10 $\mu$ m幅のラインアンドスペースの縞模様パターンを有するフォトマスクを配置して500mJ/cm $^2$ (254nm)の紫外光を照射し、メタノールとエタノールの2:1(容量比)の現像液に浸して現像した。この結果、ポジ形のレジストパターンが形成され、有機膜2が露出した。

【0036】次に(d)工程において有機膜を酸素のRIEによってエッチングを行った。条件は、パワー250W、酸素ガス圧力3.0Pa、酸素ガス流量50ml/minであった。(e)工程において蒸着重合膜を除去した後、形成した有機膜のラインアンドスペースパターンの線幅を測定したところ、基板面内20個所の寸法

ばらつきは $10.7 \pm 0.9 \mu$ mであり優れた精度をもっていた。また、パターン形状も良好であった。この膜のエッチングレートを比較したところレート比は15.2(有機膜/蒸着重合膜)であった。

【0037】〈実施例2〉図2を用いて具体的実施例2を説明する。

【0038】まず、(f)工程において直径3インチのシリコンウェハ基板3上に厚さ1 $\mu$ mのパーマロイ膜2を形成した。次いで(g)工程において、この基板上に厚さ1 $\mu$ mの炭素膜4を次の手順で形成した。すなわち、ステンレス製真空槽内部に、半径10cmの一对の円板状平行平板電極をもち、その一方は高周波電源とマッチングボックスを介して電氣的に接続され、他方は真空槽とともに接地された電極構造をもつプラズマCVD装置の高周波印加側電極上に基板を設置し、基板を200 $^{\circ}$ Cに加熱した。真空槽を $1 \times 10^{-4}$  Paの真空度まで排気した後、n-ヘキサンを毎分10ml供給し、排気速度を調節して圧力を2.6Paに保った。次に、周波数13.56MHz、電力200Wの高周波電力を印加してプラズマを発生させ、この状態で20分間放電状態を保持した後、高周波電力の印加を止めた。さらに

(h)工程において、この上に実施例1と同様にして蒸着重合膜1を形成した。ただし、蒸着時間は30分間であった。このとき得られたポリイミドの膜厚は0.42 $\mu$ mであった。

【0039】(i)工程において、この蒸着重合膜1に実施例1と同じフォトマスクを設置して、400mJ/cm $^2$ の紫外光を照射、次いで現像を行って、ポジ型パターンの蒸着重合膜1を得た。現像液には、メタノールとエタノールの2:1(容量比)の溶液を使用した。続いて、(j)工程においてこの基板を先の炭素膜を形成したときと同じ真空装置、同じ電極側に設置し、真空排気を行った後、 $1 \times 10^{-4}$  Paにし、酸素ガスを毎分5mlで導入して1.3Paにし、高周波電力100Wを30分間印加した。この工程での蒸着重合膜パターン1は炭素膜4に転写され、炭素膜4のない部分のパーマロイが露出した。この時のエッチングレートを測定したところ、レート比は10.5(炭素膜/蒸着重合膜)であった。パターン転写精度は非常に良く、パターンの基板面内20個所の寸法ばらつきは $10.10 \pm 0.21 \mu$ mであった。

【0040】次に(k)工程において、パーマロイ膜2のイオンミリングを以下の通りに行った。基板をイオンミリング装置に設置し、加速電圧700V、減速電圧200V、アーク電圧80V、Ar流量毎分15ml、イオン入射角30 $^{\circ}$ の条件で20分間イオンミリングを行い、露出した部分のパーマロイを除去した。通常は、この工程において蒸着重合膜1のパターンは除去されるが、残存した場合は、(1)工程においてドライ洗浄等により除去する。(j)工程と同様の処理により、

(m) 工程において炭素膜4のパターンを除去してパーマロイ膜2のパターンを基板3上に得る。以上のようにして形成したパターンの基板面内20個所の寸法ばらつきは、 $9.54 \pm 0.43 \mu\text{m}$ であり優れた加工精度であった。また、側壁への再付着も認められなかった。

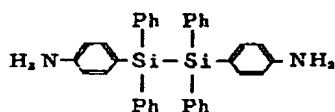
【0041】〈実施例3〉再び図1を用いて具体的実施例3を説明する。直径3インチのシリコンウェハ基板3上に、被加工膜である炭素膜2をスパッタ法により $1 \mu\text{m}$ の厚さに形成した。この上に、ジアミンと酸二無水物として、それぞれ下記の構造よりなるビス(4-アミノフェニル)テトラフェニルジシランとエチレングリコールジ無水トリメリテット酸エステルを当モル量別々に真空装置内に設置し、

【0042】

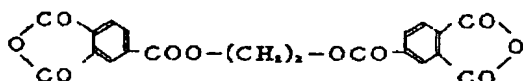
【化10】

【化10】

(ジアミン)



(酸二無水物)



【0043】 $1 \times 10^{-4}$  Pa以上の真空度に排気後、ビス(4-アミノフェニル)テトラフェニルジシランを $80^\circ\text{C}$ に、エチレングリコールジ無水トリメリテット酸エステルを $150^\circ\text{C}$ に加熱して、30分間蒸発させ、 $40^\circ\text{C}$ に加熱した基板上に堆積させた。この堆積物を $200^\circ\text{C}$ に加熱処理して $0.52 \mu\text{m}$ の厚さのポリイミド膜を得、蒸着重合膜1とした。このときのケイ素含有量は、7wt. %となる。この蒸着重合膜1に、 $10 \mu\text{m}$ 幅のラインアンドスペースの縞模様パターンを有するフォトマスクを配置して $500 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  ( $254 \text{ nm}$ )の紫外光を照射し、メタノールとエタノールの2:1(容量比)の現像液に浸して現像した。この結果、ポジ形のレジストパターンが形成され、炭素膜2が露出した。次に炭素膜を酸素のRIEによってエッチングした。エッチング条件は、パワー $250 \text{ W}$ 、酸素ガス圧力 $3.0 \text{ Pa}$ 、酸素ガス流量 $50 \text{ ml}/\text{min}$ であった。この時のエッチングレート比は4.4(炭素膜/蒸着重合膜)であった。このようにして形成した炭素膜のラインアンドスペースパターンの線幅を測定したところ、基板面内20個所の寸法ばらつきは $9.05 \pm 0.88 \mu\text{m}$ であった。

【0044】〈実施例4〉図1を用いて具体的実施例4を説明する。直径3インチのシリコンウェハ基板3上に、被加工膜である炭素膜2をスパッタ法により $1 \mu\text{m}$ の厚さに形成した。この上に、ジアミンとして、下記の

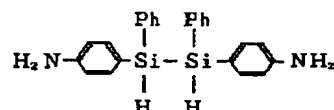
構造よりなるビス(4-アミノフェニル)ジフェニルジシラン

【0045】

【化11】

【化11】

(ジアミン)



【0046】と実施例3に用いた酸二無水物(エチレングリコールジ無水トリメリテット酸エステル)を当モル量別々に真空装置内に設置し、 $1 \times 10^{-4}$  Pa以上の真空度に排気後、ビス(4-アミノフェニル)ジフェニルジシランを $80^\circ\text{C}$ に、エチレングリコールジ無水トリメリテット酸エステルを $150^\circ\text{C}$ に加熱して、100分間蒸発させ、 $40^\circ\text{C}$ に加熱した基板上に堆積させた。この堆積物を $200^\circ\text{C}$ に加熱処理して $1.88 \mu\text{m}$ の厚さのポリイミド膜を得、蒸着重合膜1とした。この蒸着重合膜1に、 $10 \mu\text{m}$ 幅のラインアンドスペースの縞模様パターンを有するフォトマスクを配置してKrF( $248 \text{ nm}$ )エキシマレーザーを100秒間照射した結果、ポジ形のレジストパターンが形成された。このときの露光部と未露光部の膜厚段差は $0.97 \mu\text{m}$ であった。次に酸素のRIEを行った。エッチング条件は、パワー $250 \text{ W}$ 、酸素ガス圧力 $3.0 \text{ Pa}$ 、酸素ガス流量 $50 \text{ ml}/\text{min}$ であった。

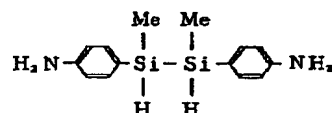
【0047】〈実施例5〉図1を用いて具体的実施例5を説明する。直径3インチのシリコンウェハ基板3上に、被加工膜である炭素膜2をスパッタ法により $1 \mu\text{m}$ の厚さに形成した。この上に、下記の構造よりなるビス(4-アミノフェニル)ジメチルジシランとビス(テトラヒドロ無水フタル酸)シラン

【0048】

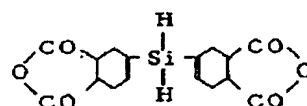
【化12】

【化12】

(ジアミン)



(酸二無水物)



【0049】を当モル量別々に真空装置内に設置し、 $1 \times 10^{-4}$  Pa以上の真空度に排気後、ビス(4-アミノフェニル)ジメチルジシランを $100^\circ\text{C}$ に、ビス(テトラヒドロ無水フタル酸)シランを $210^\circ\text{C}$ に加熱して、30分間蒸発させ、 $40^\circ\text{C}$ に加熱した基板上に堆積させた。この堆積物を $250^\circ\text{C}$ に加熱処理して $0.45 \mu\text{m}$

13

の厚さのポリイミド膜を得、蒸着重合膜1とした。このときのケイ素含有量は、15wt. %となる。この蒸着重合膜1に、実施例4と同様のフォトリソマスクを配置して400mJ/cm<sup>2</sup> (254nm)の紫外光を照射し、メタノールとエタノールの2:1 (容量比)の現像液に浸して現像した。この結果、ポジ形のレジストパターンが得られた。次に、炭素膜を酸素のRIEによってエッチングした。エッチング条件は、パワー250W、酸素ガス圧力3.0Pa、酸素ガス流量50ml/minであった。この時のエッチングレート比は、15.7 (炭素膜/蒸着重合膜)であった。このようにして形成した炭素膜のラインアンドスペースパターンの線幅を測定したところ、基板面内20個所の寸法ばらつきは9.66±0.38μmであり、優れた精度をもっていた。また、パターン形状も良好であった。

【0050】〈実施例6〉図1を用いて具体的実施例6を説明する。直径3インチのシリコンウェハ基板3上に、被加工膜である炭素膜2をスパッタ法により1μmの厚さに形成した。この上に、実施例3と同様のビス

(4-アミノフェニル)テトラフェニルジシランと実施例5と同様のビス(テトラヒドロ無水フタル酸)シランを当量比1:1に真空装置内に設置し、1×10<sup>-4</sup>Pa以上の真空度に排気後、ビス(4-アミノフェニル)テトラフェニルジシランを80℃に、ビス(テトラヒドロ無水フタル酸)シランを210℃に加熱して、30分間蒸発させ、40℃に加熱した基板上に堆積させた。これを250℃に加熱処理して0.58μmの厚さのポリイミド膜を得、蒸着重合膜1とした。このときのケイ素含有量は、10wt. %となる。この蒸着重合膜1に、実施例5と同様のフォトリソマスクを配置して300mJ/cm<sup>2</sup>の紫外光を照射し、実施例5と同様の現像液に浸して現像した。ポジ形のレジストパターンが形成され、炭素膜2が露出した。次に炭素膜を酸素のRIEによってエッチングした。エッチング条件は、パワー250W、酸素ガス圧力3.0Pa、酸素ガス流量50ml/minであった。この時のエッチングレート比は11.8

(炭素膜/蒸着重合膜)であった。このようにして形成した炭素膜のラインアンドスペースパターンの線幅を測定したところ、基板面内20個所の寸法ばらつきは9.36±0.29μmであり優れた精度をもっていた。また、パターン形状も良好であった。

【0051】〈実施例7〉図1を用いて具体的実施例7を説明する。直径3インチのシリコンウェハ基板3上に、被加工膜である炭素膜2をスパッタ法により1μmの厚さに形成した。この上に、下記の構造よりなるビス(4-アミノヘキセン)テトラメチルジシラン

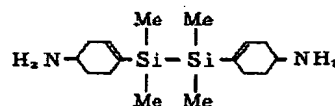
【0052】

【化13】

14

【化13】

(ジアミン)



【0053】と実施例5と同様のビス(テトラヒドロ無水フタル酸)シランを真空装置内に設置し、1×10<sup>-4</sup>Pa以上の真空度に排気後、ビス(4-アミノヘキセン)テトラメチルジシランを90℃に、ビス(テトラヒドロ無水フタル酸)シランを210℃に加熱して30分間蒸発させ、40℃に加熱した基板上に堆積させた。これを250℃に加熱処理して0.37μmの厚さのポリイミド膜を得、蒸着重合膜1とした。このときのケイ素含有量は、14wt. %となる。この蒸着重合膜1に、実施例6と同様のフォトリソマスクを配置して100mJ/cm<sup>2</sup>の紫外光を照射し、実施例6と同様の現像液に浸して現像した。ポジ形のレジストパターンが形成され、炭素膜2が露出した。次に、炭素膜を酸素のRIEによってエッチングした。エッチング条件は、パワー250W、酸素ガス圧力3.0Pa、酸素ガス流量50ml/minであった。この時のエッチングレート比は12.4 (炭素膜/蒸着重合膜)であった。このようにして形成した炭素膜のラインアンドスペースパターンの線幅を測定したところ、基板面内20個所の寸法ばらつきは9.85±0.35μmであり優れた精度をもっていた。また、パターン形状も良好であった。

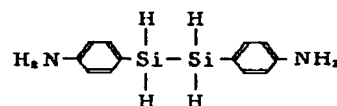
【0054】〈実施例8〉図1を用いて具体的実施例8を説明する。直径3インチのシリコンウェハ基板3上に、被加工膜である炭素膜2をスパッタ法により1μmの厚さに形成した。この上に、それぞれ下記の構造よりなるビス(4-アミノフェニル)ジシランとビス無水フタル酸ジメチルジシラン

【0055】

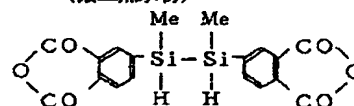
【化14】

【化14】

(ジアミン)



(酸二無水物)



【0056】を真空装置内に設置し、1×10<sup>-4</sup>Pa以上の真空度に排気後、ビス(4-アミノフェニル)ジシランを120℃に、ビス無水フタル酸ジメチルジシランを200℃に加熱して、30分間蒸発させ、40℃に加熱した基板上に堆積させた。この堆積物を200℃に加熱処理して0.70μmの厚さのポリイミド膜を得、蒸

15

着重合膜1とした。このときのケイ素含有量は、18wt. %となる。この蒸着重合膜1に、実施例7と同様のフォトマスクを配置して500mJ/cm<sup>2</sup>の紫外光を照射し、実施例7と同様の現像液に浸して現像した。その結果、ポジ形のレジストパターンが形成された。次に炭素膜を酸素のRIEによってエッチングした。エッチング条件は、パワー250W、酸素ガス圧力3.0Pa、酸素ガス流量50ml/minであった。この時のエッチングレート比は25.3(炭素膜/蒸着重合膜)であった。このようにして形成した炭素膜のラインアンドスペースパターンの線幅を測定したところ、基板面内20個所の寸法ばらつきは9.47±0.74μmであった。

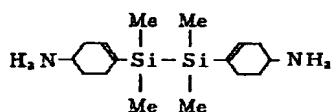
【0057】(実施例9) 図1を用いて具体的実施例9を説明する。直径3インチのシリコンウェハ基板3上に、被加工膜である炭素膜2をスパッタ法により1μmの厚さに形成した。この上に、それぞれ下記の構造よりなるビス(4-アミノヘキセン)テトラメチルジシランとビス(テトラヒドロ無水フタル酸)ジメチルジシラン

【0058】

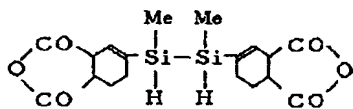
【化15】

【化15】

(ジアミン)



(酸二無水物)



【0059】を真空装置内に設置し、1×10<sup>-4</sup>Pa以上の真空度に排気後、ビス(4-アミノヘキセン)テトラメチルジシランを100℃に、ビス(テトラヒドロ無水フタル酸)ジメチルジシランを200℃に加熱して、30分間蒸発させ、40℃に加熱した基板上に堆積させた。この堆積物を200℃に加熱処理して0.53μmの厚さのポリイミド膜を得、蒸着重合膜1とした。このときのケイ素含有量は、16wt. %となる。この蒸着重合膜1に、実施例8と同様のフォトマスクを配置して100mJ/cm<sup>2</sup>の紫外光を照射し、アルカリ水溶液を現像液として用いて現像した。その結果、ポジ形のレジストパターンが形成された。次に実施例8と同様に炭素膜を酸素のRIEによってエッチングした。この時のエッチングレート比は21.1(炭素膜/蒸着重合膜)であった。このようにして形成した炭素膜のラインアンドスペースパターンの線幅を測定したところ、基板面内20個所の寸法ばらつきは9.40±0.52μmであった。

【0060】(実施例10) 図1を用いて具体的実施例

16

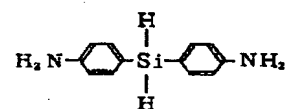
10を説明する。直径3インチのシリコンウェハ基板3上に、被加工膜である炭素膜2をスパッタ法により1μmの厚さに形成した。この上に、下記の構造よりなるビス(4-アミノフェニル)シラン

【0061】

【化16】

【化16】

(ジアミン)



【0062】と実施例9と同様のビス(テトラヒドロ無水フタル酸)ジメチルジシランを真空装置内に設置し、1×10<sup>-4</sup>Pa以上の真空度に排気後、ビス(4-アミノフェニル)シランを110℃に、ビス(テトラヒドロ無水フタル酸)ジメチルジシランを230℃に加熱して、30分間蒸発させ、40℃に加熱した基板上に堆積させた。この堆積物を250℃に加熱処理して0.42μmの厚さのポリイミド膜を得、蒸着重合膜1とした。

20 このときのケイ素含有量は、14wt. %となる。この蒸着重合膜1に、実施例9と同様のフォトマスクを配置して300mJ/cm<sup>2</sup>の紫外光を照射し、実施例9と同様にアルカリ水溶液を現像液として用いて現像した。その結果、ポジ形のレジストパターンが形成された。次に実施例9と同様に炭素膜を酸素のRIEによってエッチングした。この時のエッチングレート比は14.9(炭素膜/蒸着重合膜)であった。このようにして形成した炭素膜のラインアンドスペースパターンの線幅を測定したところ、基板面内20個所の寸法ばらつきは9.76±0.76μmであった。

30 【0063】(実施例11) 図1を用いて具体的実施例

11を説明する。直径3インチのシリコンウェハ基板3上に、被加工膜である炭素膜2をスパッタ法により1μmの厚さに形成した。この上に、下記の構造よりなるフェニレンジアミン

【0064】

【化17】

【化17】

(ジアミン)



【0065】と実施例9と同様のビス(テトラヒドロ無水フタル酸)ジメチルジシランを真空装置内に設置し、1×10<sup>-4</sup>Pa以上の真空度に排気後、フェニレンジアミンを80℃に、ビス(テトラヒドロ無水フタル酸)ジメチルジシランを230℃に加熱して、30分間蒸発させ、40℃に加熱した基板上に堆積させた。この堆積物を250℃に加熱処理して0.53μmの厚さのポリイミド膜を得、蒸着重合膜1とした。このときのケイ素含有量は、12wt. %となる。この蒸着重合膜1に、実

施例10と同様のフォトマスクを配置して200mJ/cm<sup>2</sup>の紫外光を照射し、実施例8と同様の現像液を用いて現像した。その結果、ポジ形のレジストパターンが形成された。次に実施例10と同様に炭素膜を酸素のRIEによってエッチングした。

【0066】この時のエッチングレート比は8.8(炭素膜/蒸着重合膜)であった。このようにして形成した炭素膜のラインアンドスペースパターンの線幅を測定したところ、基板面内20個所の寸法ばらつきは9.23±0.41μmであった。

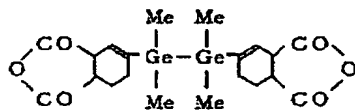
【0067】〈実施例12〉図1を用いて具体的実施例12を説明する。直径3インチのシリコンウェハ基板3上に、被加工膜である炭素膜2をスパッタ法により1μmの厚さに形成した。この上に、実施例11と同様のフェニレンジアミンと、下記構造よりなるビス(テトラヒドロ無水フタル酸)テトラメチルジゲルマン

【0068】

【化18】

【化18】

(酸二無水物)



【0069】を真空装置内に設置し、 $1 \times 10^{-4}$  Pa以上の真空中に排気後、フェニレンジアミンを80℃に、ビス(テトラヒドロ無水フタル酸)テトラメチルジゲルマンを300℃に加熱して、30分間蒸発させ、40℃に加熱した基板の上に堆積させた。この堆積物を250℃に加熱処理して、0.40μmの厚さのポリイミド膜を得、蒸着重合膜1とした。この蒸着重合膜1に、実施例11と同様のフォトマスクを配置して100mJ/cm<sup>2</sup>の紫外光を照射し、実施例11と同様の現像液を用いて現像した。その結果、ポジ形のレジストパターンが形成された。次に実施例10と同様に炭素膜を酸素のRIEによってエッチングした。

【0070】この時のエッチングレート比は3.8(炭素膜/蒸着重合膜)であった。このようにして形成した炭素膜のラインアンドスペースパターンの線幅を測定したところ、基板面内20個所の寸法ばらつきは9.72±0.34μmであった。

【0071】〈実施例13〉薄膜磁気ヘッドの製造プロセスにおいて、トラック部の上部コア膜(磁性膜)のパターン化に本発明を適用した例を以下に述べる。図3にその素子断面を示した。

【0072】直径3インチの非磁性基板3にパーマロイを1.5μmの厚さに、スパッタし、フォトエッチング技術によって下部コア膜5とする。

【0073】次に、アルミナをスパッタ法により0.5μmの厚さに形成し、フォトエッチング技術を用いてギ

ャップ膜6とする。

【0074】続いて、ポリイミド系樹脂(日立化製PIQ)を回転塗布し、次いで加熱硬化し、フォトエッチング技術によりパターン化して厚さ2μmの絶縁膜7とする。

【0075】さらに、Cuを1.5μmの厚さにスパッタで形成し、フォトエッチング技術を用いてらせん状にパターン化しコイル8とする。

【0076】コイル8上にポリイミド系樹脂の膜を形成し、厚さ2.5μmの絶縁膜9とした。

【0077】続いて、パーマロイを1.5μmの厚さにスパッタし、一様な上部コア膜10を形成する。

【0078】このようにして形成した上部コア膜10のパターン化に、本発明を適用した。

【0079】すなわち、炭素膜4と、蒸着重合膜1の二層膜を用いて上部コア膜10のパターンを形成した。まず、上部コア膜に重ねて、厚さ2μmの炭素膜をスパッタ形成した。酸二無水物とジアミンとして、それぞれ実施例5と同様のビス(テトラヒドロ無水フタル酸)シランとビス(4-アミノフェニル)ジメチルジシランを用い、実施例5と同様にしてポリイミドの膜を形成した。このときの膜厚は、0.45μmであった。露光、現像によりこれをトラック幅8.00μmの上部磁性膜の形状にパターン化した。この蒸着重合膜1のパターンをレジストとして酸素のRIEを行い、続いて炭素膜4をマスクとしてイオンミリングを行った。蒸着重合膜1のパターンが上部コア膜10に転写された。

【0080】上部コア膜10の先端部の幅がトラック幅となるが、このトラック幅の基板内30個所の寸法ばらつきは7.77±0.55μmであり、高い加工精度を示した。また、パターン側面に再付着は全く認められなかった。

【0081】

【発明の効果】以上に述べたように、本発明によれば、気相重合により感度の良いレジスト膜を形成することができ、エッチング耐性が高いことから、下層膜である有機膜あるいは炭素膜に直接パターン転写が可能であり、被加工膜のパターン精度向上および生産性向上の効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例を示す工程図

【図2】本発明の他の実施例を示す工程図

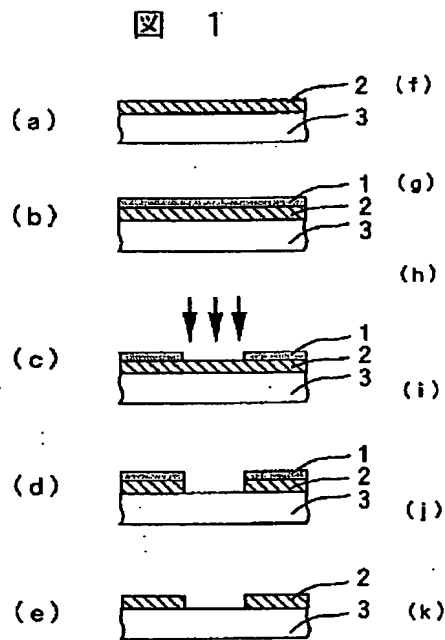
【図3】薄膜磁気ヘッドの一部の切断拡大断面図

【図4】レジスト膜のケイ素含有量とエッチング耐性の相関図

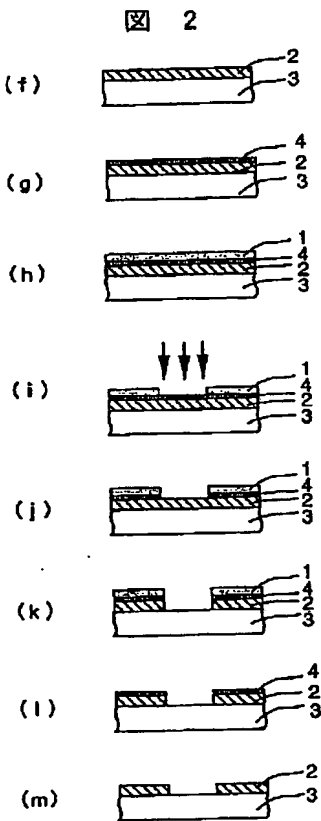
【符号の説明】

1…蒸着重合膜、2…被加工薄膜、3…基板、4…炭素膜、5…下部コア膜、6…ギャップ膜、7…絶縁膜、8…コイル、9…絶縁膜、10…上部コア膜。

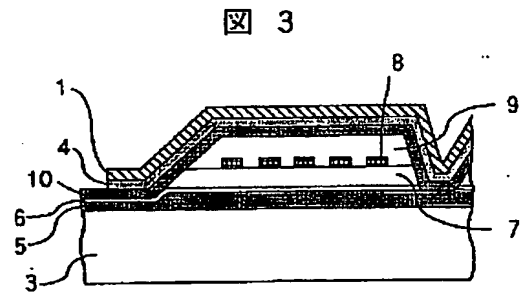
【図 1】



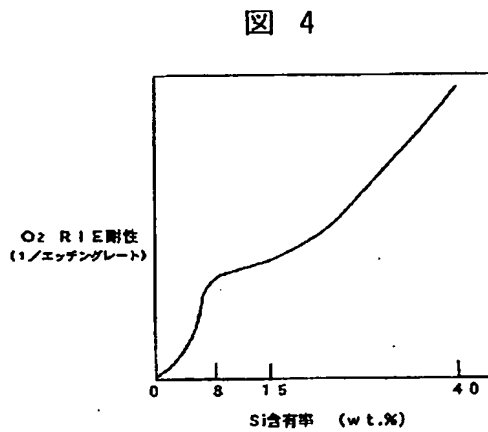
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

G 0 3 F 7/037

7/038

7/36

識別記号

5 0 1

5 0 4

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/027  
21/3065

(72)発明者 齊藤 治信  
神奈川県小田原市国府津2880番地 株式会  
社日立製作所ストレージシステム事業部内